



TITLE:

電子ドーピングしたチタン酸ストロンチウムの青色発光(<シリーズ>化学からみた物性物理)

AUTHOR(S):

菅, 大介; 島川, 祐一

CITATION:

菅, 大介 ...[et al]. 電子ドーピングしたチタン酸ストロンチウムの青色発光 (<シリーズ>化学からみた物性物理). 物性研究 2007, 87(6): 849-861

ISSUE DATE:

2007-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110787>

RIGHT:

シリーズ 「化学からみた物性物理」

電子ドーピングしたチタン酸ストロンチウムの青色発光

京都大学化学研究所 菅 大介 (KAN, DAISUKE)

島川 祐一 (SHIMAKAWA, YUICHI) *

* E-mail: shimak@scl.kyoto-u.ac.jp

(2007 年 2 月 2 日受理)

1. 緒言

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は電荷、軌道、スピンの強く相関する多彩な物性を示し、大きな注目を集めている[1]。例えば BaTiO_3 , PbTiO_3 等のチタン酸化物における強誘電性、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 等の銅酸化物での高温超伝導、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 等におけるマンガン酸化物に観測される巨大磁気抵抗である。これらの酸化物の特有の性質を生かすことで、これまでの半導体では実現できなかった新しいデバイスの構築、さらには酸化物エレクトロニクスの実現を試みる研究が盛んに行われている[2]。

このような酸化物エレクトロニクスにおいて本稿で取り扱ったチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 (以下 STO と略す) は非常に重要かつ不可欠な物質である。ひとつには容易に大きな単結晶を得られるだけでなく、表面処理により原子レベルで平坦な表面を得ることができ[3,4]、これを基板として上に示したような様々な遷移金属酸化物薄膜を作製することが可能であるためである。また STO はその単純な構造(立方晶、格子定数 $a = 3.905 \text{ \AA}$)にも関わらず実に多彩な物性を示す。ここで STO の基礎物性に触れておくと、3.2 eV の間接型バンドギャップを有する絶縁体であり[5,6,7]、室温では常誘電体であるが比誘電率が 300 と非常に大きく誘電材料としての研究も盛んである。低温(10 K 以下)では比誘電率が 20,000 と非常に大きな値を示して飽和するという量子常誘電体性を示す[8]。また僅かな組成の変化により物性が大きく変化することも知られている。例えば ^{18}O の同位体置換により強誘電状態に変化する[9]。 $\text{Sr}^{2+}(\text{Ti}^{4+})$ の $\text{La}^{3+}(\text{Nb}^{5+})$ による化学置換[10,11,12]や酸素欠損[12,13]の導入により 10^{19} cm^{-3} 程度の低濃度の電子をドーピングすることで、電気抵抗は大きく減少し極低温では超伝導まで現れるようになることも報告されている。このように STO は酸化物薄膜成長の基板材料としての応用的な面のみならず基礎物性物理の観点からも非常に重要かつ興味深い物質である。

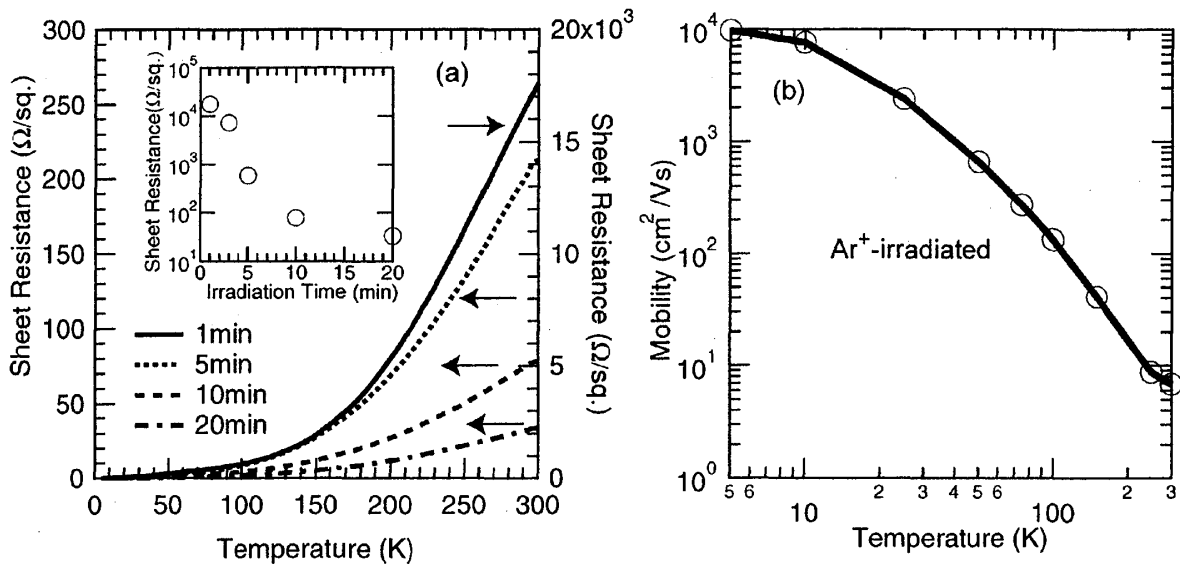


図1 : (a) Ar イオンビームを照射した STO におけるシート抵抗の温度依存性。挿入図は 300 K におけるシート抵抗の照射時間依存性を示す。
(b) Ar イオン照射(10 分間)した STO のキャリア移動度の温度依存性。

本稿では、STO に Ar イオンビームを照射することにより表面層に酸素欠損を導入でき、さらには導入された酸素欠損層が可視域で青色のフォト・カソードルミネセンスを示すことを紹介する[14]。また放射光 X 線を用いた構造評価から、酸素欠損層の構造モデルを提案する[15]。その後発光スペクトルの温度依存性から発光モデルを提案し、発光プロセスには伝導電子が重要な役割を果たしているということを述べる。最後にこの青色発光の新しい応用の可能性として、微細加工技術を駆使することで発光領域を任意の形状・サイズに加工可能であることを示す[14]。この発見は STO の新たな物性(機能)を明らかにしただけでなく、酸化物エレクトロニクスに新たな可能性を付け加えるものであると期待している。

2. Ar イオンビームを照射した STO からの室温青色発光(フォトルミネセンス)

試料には STO(001)単結晶基板を用いた。Ar イオンビームの照射の際には加速電圧を 500 V、Ar ガス流量 3 cc/min, Ar ガス分圧は 4.1×10^{-2} Pa とした。STO は元々絶縁体であるが Ar イオン照射後は金属的な電気伝導を示した(図 1(a))。また挿入図からわかるように室温でのシート抵抗は Ar イオン照射時間を長くするにつれて、減少していく傾向が見られた。またホール係数測定からは負のホール電圧が観測されたことからキャリアは電子であることがわかる。Ar イオンビームを 10 分間照射した試料では、移動度(図 1(b))は温度を下げるに従って大き

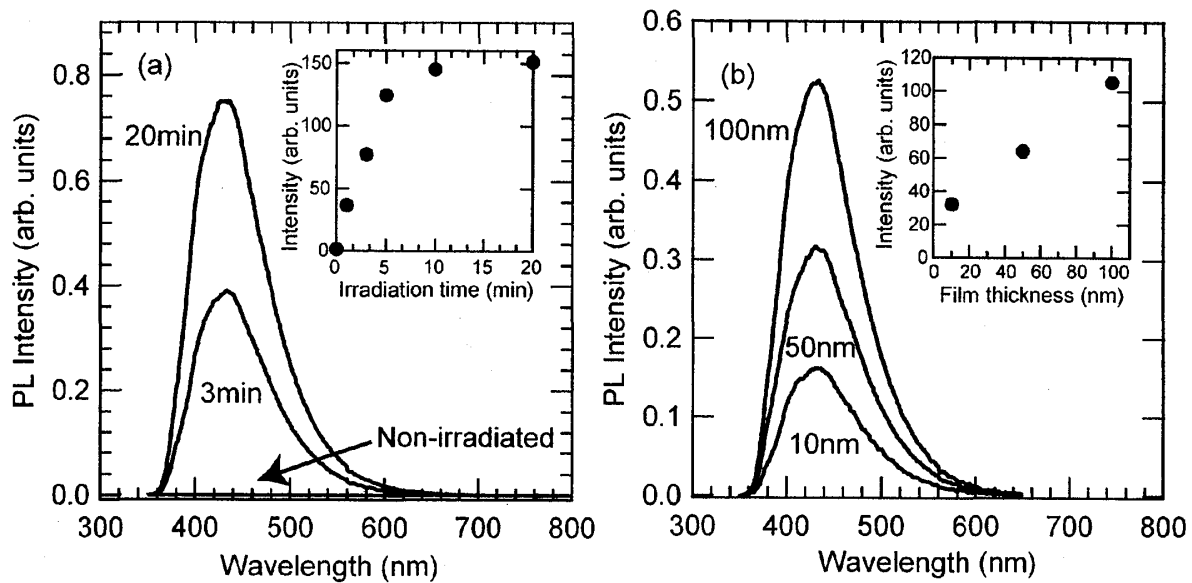


図2: (a)Ar イオン照射した STO の室温での発光スペクトル。挿入図は積分発光強度の照射時間依存性を示す。(b)酸素欠損した STO エピタキシャル薄膜からの室温での発光スペクトル。挿入図は発光強度の膜厚依存性を示す。(a),(b)どちらの場合においても励起光には He-Cd レーザー(325 nm)を用いた。

くなり、低温(5 K)ではおよそ $10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という大きな値を示した。このような金属的な伝導性を示す試料は図 2(a)に示すように 430 nm (2.8 eV)を中心とするフォトルミネセンスを示すことを新たに見出した[14]。発光強度は Ar イオンビームを照射時間に応じて強くなっていくが、Ar イオン照射していない試料ではフォトルミネセンスは観測されなかった。これらの結果から、元々絶縁体で非発光であった STO が Ar イオン照射により金属的伝導と青色発光を示す材料に大きく変化を遂げたことになる。

STO 結晶に対する Ar イオン照射の影響を調べる為に断面 TEM 観察を行った。結果を図 3 に示す。図 3(a)から Ar イオンビームを照射した表面層のコントラストは、イオン照射の影響を受けていない領域と異なっていることが見て取れる。また最表面層の電子線回折像(図 3(b))はハローパターンであることから、最表面層はアモルファスであることがわかる。このアモルファス層以下(図 3(c)-(d))では同一の回折パターンが得られることから、ペロブスカイト構造が保たれていることもわかる。Ar イオン照射時間を変化させた際には、アモルファス層の厚さには変化が見られなかった。その一方で Ar イオン照射後のシート抵抗やフォトルミネセンスの発光強度は Ar イオンビームの照射時間に応じて変化している。このことからコントラストの異なるペロブスカイト構造を有する領域が、Ar イ

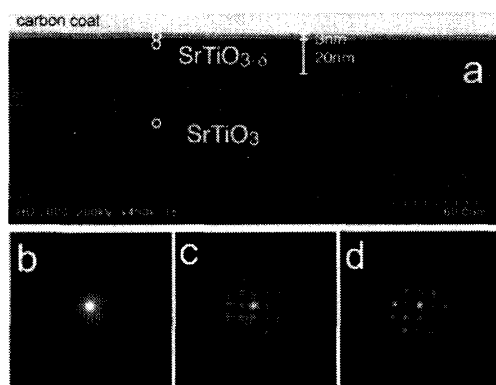


図3 : Ar イオン照射した STO の断面 TEM 像(a)と電子線回折像 (b)-(d)。(b)-(d)はそれぞれ、最表面層、最表面層直下の領域、最表面から離れた Ar イオン照射の影響のない領域で測定した。(a)の断面 TEM 像での対応場所を白丸で表している。

オン照射により変調を受け金属的伝導及び青色発光を示すようになったと推測される。

STO においては、ストイキオメトリが保たれた状態では絶縁体であるが、そこに酸素欠損を導入することで金属的伝導が生じることが知られている [12,13]。よって我々の実験結果から考えられるストーリーとしては、Ar イオン照射によって STO 表面に酸素欠損が導入され、金属伝導・室温青色発光が生じたというものである。イオン照射後の物性の変化の起源が STO の酸素欠損であると考えれば、ホール係数が負の値を示すことと移動度が低温で大きな値を示すことも理解できる。また図 2 で示したコントラストの異なる領域の厚さがおおよそ 20 nm であることを用いてキャリア量を算出すると約 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり STO が金属伝導を示すのに十分に可能な値となる。

この酸素欠損した STO が 430 nm を中心とした青色発光を示すという仮説を独立に検証するため、酸素欠損した STO エピタキシャル薄膜からの発光スペクトルを評価した。薄膜作製には PLD(Pulsed Laser Deposition)を用い、蒸着中の酸素分圧を 10^{-5} Torr と低く設定することで薄膜中に酸素欠損を導入した。図 2(b)には作製したエピタキシャル薄膜からの発光スペクトルを示す。Ar イオンビームを照射した STO で観測されたのと同じ 430 nm を中心としたフォトルミネセンスがエピタキシャル薄膜からも観測された。また挿入図に示すように発光強度は膜厚に対して比例して増加することから、薄膜領域からの発光であることがわかる。このことから新しく見出した青色発光は酸素欠損を有する STO の性質であることが判明した。

3. Ar イオンビームを照射した STO 表面層の構造評価

前章で Ar イオンビームを照射した STO において観測される室温青色発光は酸素欠損した STO に由来していることを論じた。ここでは Ar イオン照射した STO の表面層(酸素欠損層)の詳細な構造について議論する[15]。図 3 で示した断面

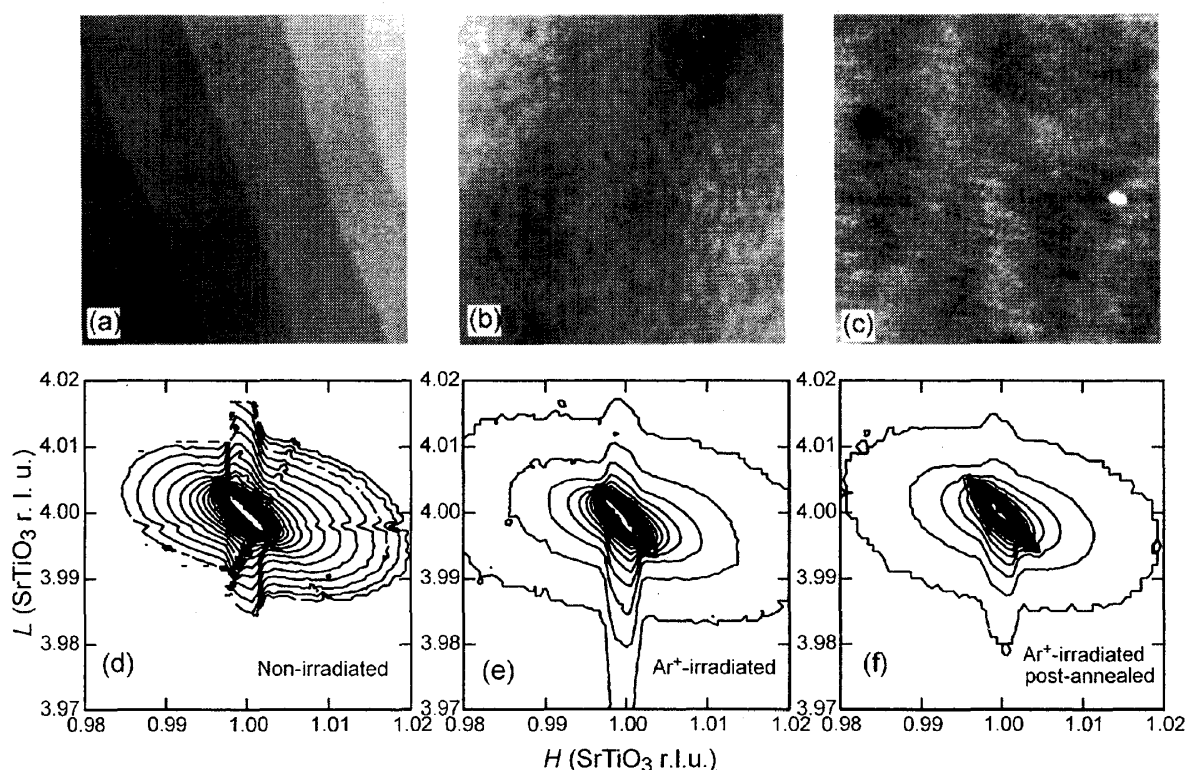


図4：AFM像($1 \times 1 \mu\text{m}$)とSTO(114)付近におけるX線逆格子マッピング。(a)と(d)はArイオン照射をしていないSTO結晶、(b)と(e)はArイオンビームを照射したSTO結晶、(c)と(f)はArイオン照射後400℃でポストアニールを施したSTO単結晶での測定結果である。逆格子マッピングはSPring-8 BL13XUにて入射エネルギーは11.9 KeVで測定した。

TEM像からは、酸素欠損層のコントラストは非照射層と異なっているものの大きな構造変化は検出されていない。しかしながら酸素欠損の導入によりSTOの構造の変化も、たとえ微かであっても、存在するはずであると考えるのが自然である。そこでArイオン照射によるSTO表面層の構造変化を、放射光X線を用いて評価した。

結果を図4に示す。まずArイオン照射をしていないSTO(001)基板では、結晶表面はstep and terrace構造を有していることがAFM像からわかる(図4(a))。また図4(d)に示す、STO(114)付近のX線逆格子マッピング(SPring-8 BL13XUにて測定)からはブラッグ反射のみが観測された。ブラッグ反射の上下に観測される強度はCTR (Crystal Truncation Rod)散乱である[16]。これは表面の2次元性に由来しており、AFMで観測された原子レベルで平坦な表面と矛盾しない。

さてArイオン照射(加速電圧500V 照射時間10分)後には、図4(b)に示すように表面モフォロジーは大きく変化する。照射前に見られたstep and terrace構造

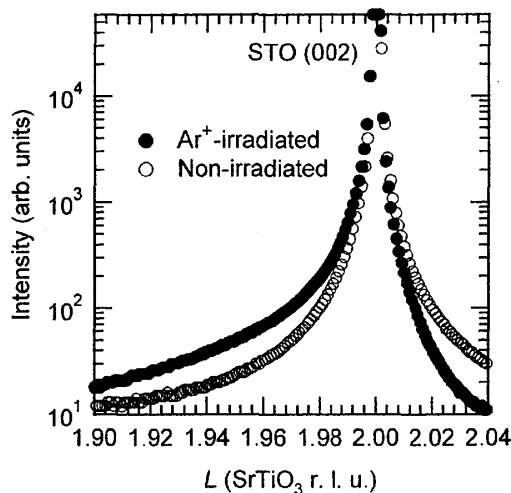


図 5 : Ar イオン照射した STO(黒丸)と非照射 STO(白丸)の STO(002)付近の(00L)スキャン。

消失し、RMS にして 0.23 nm 程度のラフネスが生じる。また X 線逆格子マッピングからは STO(114)ブラッグ反射に加えて余分の強度が $L < 4$ の領域に観測できる(図 4(e))。つまり Ar イオン照射により形成された酸素欠損層の c 軸長は Ar イオン照射の影響を受けなかった領域に比べ僅かに伸張していることがわかる。さらに H 方向に関しては、観測された余分の反射とブラッグ反射のピーク位置は一致していることから、Ar イオン照射により形成された表面層は $a \times a \times c$ の正方晶となっていることがわかる。

観測された格子伸張が酸素欠損によるものであることを確認にする為に、Ar イオンビームを照射した試料を 400°C で大気中で 24 時間アニールし、酸素欠損を消失させて、構造評価を行った。400°C でのアニールにより室温のシート抵抗は、Ar イオン照射後の 80 から $5 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ に増加し、温度依存性に関しても金属的から半導体的な振る舞いに変化した。ただし図 3(c)からわかるようにアニール後も表面形状にはほとんど変化が見られなかった。これらのことから Ar イオン照射によって導入された酸素欠損はほぼ消失していると考えることができる。そのような試料に対して STO(114)付近の X 線逆格子マッピングを測定したところ、Ar イオン照射後に観測された余分の強度はほぼ消滅していることがわかった(図 3(d))。このことは Ar イオンビームの照射により形成された酸素欠損が消滅した結果、伸張していた格子が元に戻ったことを意味している。

以上のことから Ar イオンビームの照射により酸素欠損が導入されることで格子が伸張することがわかった。ここで実際の Ar イオン照射のプロセスを考えてみると、酸素欠損が導入される効果だけではなく、スパッタ現象によるエッチングも起こっていると考えられる。つまり酸素欠損量は深さ方向に対して均一に導入されるのではなく分布があると考えられ、照射表面に近いほど酸素欠損量は多くなるはずである。また酸素欠損量が多い程、格子の伸張は大きくなると考えられる。このことをより詳細に検討するために構造モデルを構築しモデ

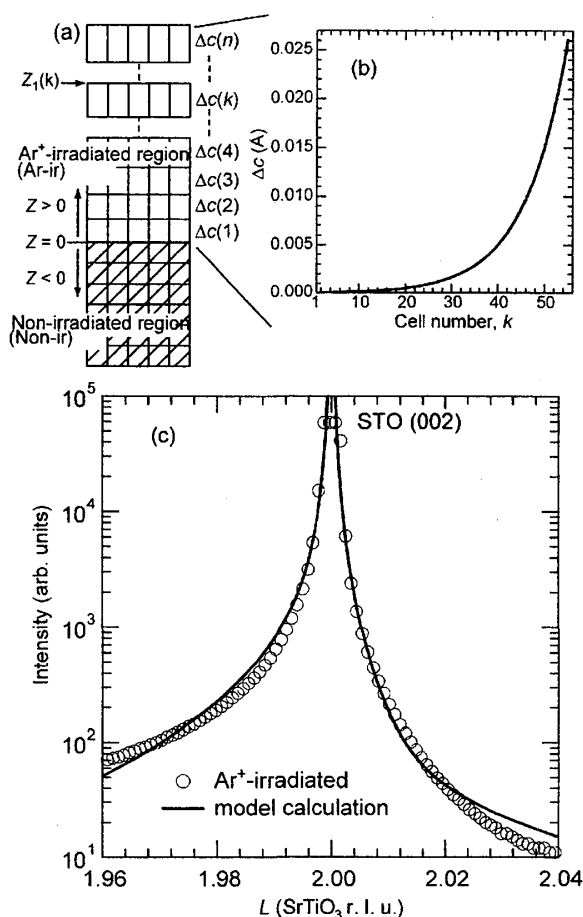


図6：(a) Ar イオンビームを照射した STO の構造モデル (b) 格子定数の分布 (c) 構造モデルによる STO(002)付近の(00L) スキャンの計算結果。パラメーターは本文中に記載した。

ル計算を行った。Ar イオン照射により形成された表面層は $a \times a \times c$ の正方晶となっていることから、 L 方向にのみ注目すれば良いので STO(002)付近の(00L)スキャンによる回折強度から結晶構造を評価した。図5には STO(002)近傍の(00L)スキャンの結果を示す。図4(e)で示した逆格子マッピングからも予想できるように Ar イオンビームを照射した STO からの反射は非対称な回折プロファイルを示している。その一方で Ar イオンビームを照射していない STO の回折プロファイルは対称である。このことは Ar イオンビームの照射により格子が c 軸方向に伸張していることに対応している。

モデル計算に用いた構造を図6(a)に示す。Ar イオンビームの照射によって酸素欠損が導入された表面層($Z > 0$)は正方晶のユニットセル($a_0 \times a_0 \times c$; $a_0 = 0.3905$ nm)によって構成されているとし、この表面層は立方晶のユニットセル($a_0 \times a_0 \times a_0$)から構成されている非照射層($Z \leq 0$)の上に位置している。酸素欠損量の分布は格子定数 c の変化として構造モデルに取り込み、深さ方向に対して次の exp 型の分布を仮定した。

$$c(k) = 3.905 + \Delta c(k) = 3.905 + \alpha \cdot \exp(k/\beta) \quad (k \geq 1) \quad (1)$$

次に表面層の構造散乱因子 $F_{\text{Ar-ir}}(00L)$ について考える。表面層の正方晶 STO ユニットセルにおける構成元素 Sr, Ti, O1, O2, O3 の原子座標はそれぞれ、Sr(1/2, 1/2,

1/2), Ti(0, 0, 0), O1(1/2, 0, 0), O2(0, 1/2, 0), O3(0, 0, 1/2)となる。よって表面層と非照射層の界面($Z=0$)から k 番目の正方晶STOセルの構成原子の Z 方向の位置は、それぞれ $Z_{\text{Sr}}(k) = Z_1(k) - c(k)/2$, $Z_{\text{Ti}}(k) = Z_1(k)$, $Z_{\text{O1}}(k) = Z_{\text{O2}}(k) = Z_1(k)$, $Z_{\text{O3}}(k) = Z_1(k) - c(k)/2$ と記述できる。ここで $Z_1(k)$ は $Z_1(k) = \sum_{m=1}^{m=k} c(m)$ と定義する。この座標を用いると、 $F_{\text{Ar-ir}}(00L)$ は次のように書ける。

$$F_{\text{Ar-ir}}(00L) = \sum_{k=1}^n \left\langle f_{\text{Sr}} \exp[-2\pi i L c^* (Z_1(k) - c(k)/2)] + f_{\text{Ti}} \exp[-2\pi i L c^* Z_1(k)] \right. \\ \left. + f_{\text{O}} \{2 \exp[-2\pi i L c^* Z_1(k)] + \exp[-2\pi i L c^* (Z_1(k) - c(k)/2)]\} \right\rangle \quad (2)$$

ここで $f_{\text{Sr}}, f_{\text{Ti}}, f_{\text{O}}$ はそれぞれ Sr, Ti, O 原子の原子散乱因子である。 c^* は $c^* = 1/a_0$ と定義している。非照射層($Z \leq 0$)の構造散乱因子 $F_{\text{Non-ir}}(00L)$ についても同様に次の数式で表すことができる。

$$F_{\text{Non-ir}}(00L) = \left\langle f_{\text{Sr}} \exp[-2\pi i L c^* (-a_0/2)] + f_{\text{Ti}} + \right. \\ \left. + f_{\text{O}} \{2 + \exp[-2\pi i L c^* (-a_0/2)]\} \right\rangle \sum_{k \leq 0}^{\infty} \exp(-2\pi i k L c^* a_0) \quad (3)$$

よって観測される回折強度 $I(00L)$ は次のようになる[18]。

$$I(00L) = A \cdot |F_{\text{Ar-ir}}(00L) + F_{\text{Non-ir}}(00L)|^2 \quad (4)$$

ここで A はスケールファクターである。

この構造モデルで、 $\alpha = 0.00006$, $\beta = 9.05$, $n = 55$ としたときに最もよく測定データを再現できた(図 6(c))。図 6(b)には格子定数の分布を示す。格子定数の伸びの最大値は+0.67%である。また計算から求められる膜厚は21.5 nm となり、図 3 で示した断面 TEM 像の結果とも合致する。格子定数の分布のモデルについては exp 型の関数を用いることで、Ar イオンビームを照射した Si(111) の表面層の構造変化をうまく記述できることが報告されている[17]。また深さに対して格子定数が直線的や深さの 2 乗に比例して変化するモデルも検討したが図 5 に示す非対称な回折プロファイルは再現できなかったことを付け加えておく。

4. 青色発光機構

新しく見いだされた青色発光の機構を探るために発光スペクトルの温度依存

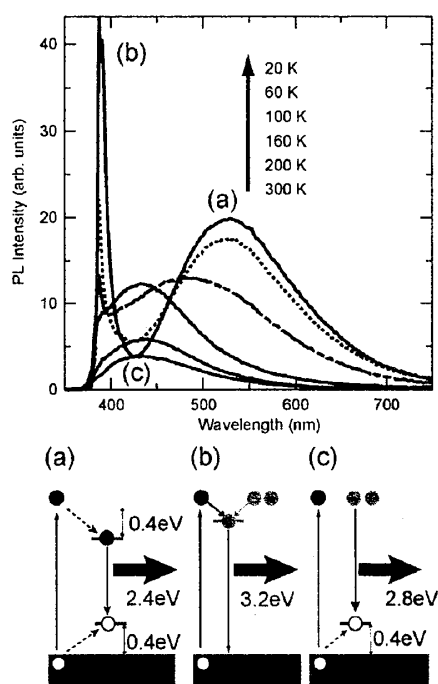


図7: Ar イオン照射した STO の発光スペクトルの温度依存性と発光モデル。励起光には He-Cd レーザー(325 nm)を用いた。上図の(a)-(c)は発光モデルの(a)-(c)に対応する。発光モデルでの薄い(濃い)灰色の領域はTi-3d伝導帯(O-2p価電子帯)を示す。黒丸及び白丸はそれぞれ、光励起によってつくられた電子及び正孔であり、灰丸は酸素欠損により導入された伝導電子を示す。

性を測定した。結果を図 7 上図に示す。室温での青色領域の発光は温度を下げるに従って徐々に強度を増していくが、160 K を境にして 430 nm (2.8 eV) を中心とするピークは消失し、2つの新しいピーク(390, 550 nm)が現れる。550 nm (2.4 eV) のピークは絶縁体 STO で古くから見出されていた自己束縛励起子(STE: self-trapped exciton)の結合による発光と一致する[19,20,21]。一方、紫外領域の発光は今回の実験で初めて見出されたものであり、室温での青色発光と同様に酸素欠損を有する STO に特有のものである。

定性的ではあるが現時点で我々が考えている発光モデルを図 7 下図(a)-(c)に示す。STO では伝導帯を Ti-3d バンド、価電子帯を O-2p バンドがそれぞれ構成し、それらの間には 3.2 eV の間接型バンドギャップが存在する。低温で観測される緑色の発光では、価電子帯、及び伝導帯よりおのおの 0.4 eV 程度の位置に自己束縛励起子準位があり、自己束縛励起子状態となった電子及び正孔が再結合することが発光の起源であるとされている(図 7(a))。

室温での青色発光と低温での紫外発光は金属的な電気伝導性を示す試料でのみで観測されていることから、発光過程には伝導電子が関与していると考えられる。現在我々が考えているのは、酸素欠損によって空の伝導帯にドーピングされた伝導電子が光励起によりできた正孔と再結合する過程で 430, 390 nm の発光が起こっているというものである。紫外発光のピークエネルギー(390 nm)は STO のバンドギャップより僅かに小さいことから、バンド端近傍にある欠陥準位を介してホールと再結合している可能性が高い(図 7(b))。青色発光の場合には伝導電子が自己束縛励起子の正孔準位で再結合する過程で発光していると考えられ

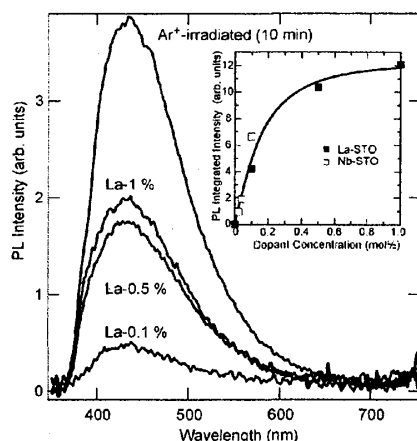


図8：Laにより化学置換したSTOからの室温での発光スペクトル。挿入図にはLa及びNbをドーピングしたSTOの発光強度のドーピング量依存性を示す。励起光にはHe-Cdレーザー(325 nm)を用いた。

る(図7(c))。ここで特徴的なことは青色及び紫外発光には伝導電子が重要な役割を果たしていることである。このことは次に示す実験事実により確認することができる。緒言で述べたようにSTOには酸素欠損を導入するだけでなく、化学置換によっても伝導電子をドーピングすることが可能である。よって化学置換したSTOからの発光スペクトルを調べることで青色発光が酸素欠損したSTOに特有な現象なのかどうかの判断ができるはずである。結果を図8に示す。酸素欠損したSTOから観測されたのと同様に、LaやNbにより化学置換したSTOからも430 nmを中心とした発光スペクトルが観測された。また発光強度はドーピングによる電子濃度が増加するにつれて増加することもわかった[22]。これらのことから室温青色発光は化学置換及び酸素欠損といったドーピングの種類には依存せず、電子ドーピングしたSTOに共通の現象であることがわかる。

自己束縛励起子の関与した発光機構では、格子ひずみが重要な役割を果たすことになる。実際絶縁体のSTOでは110 K以下で緑色の発光が見られ、この温度はSTOの立方晶から正方晶への構造相転移温度に一致している。そのため自己束縛励起子の安定化には構造のひずみが重要であるという指摘もある[23]。室温青色発光を示すArイオンビームを照射したSTOは酸素欠損により c 軸が伸張した正方晶構造となっている。しかしながらここで言う正方晶構造は図4(e)からもわかるように $a \times a \times c$ のユニットセルであり、ストイキオメトリックなSTOにおいて低温で観察される正方晶($\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ 構造)[24, 25]とは異なっていることに注意されたい。またLaやNbで化学置換したSTO結晶では立方晶構造のままであることから、 $a \times a \times c$ 構造と青色発光には直接の相関はないように見える。低温の構造相転移温度についても同様である。Laのドーピング濃度の増加に伴って低温の構造相転移温度は上昇するが、青色発光が紫外と緑の発光に変化していく温度はこの構造転移温度と一致するようには見えない。もちろん、局所的な格子ひずみが発光メカニズムに関与している可能性は十分に残されているが、マクロな構造の対称性は青色発光とは相関がないように見える。

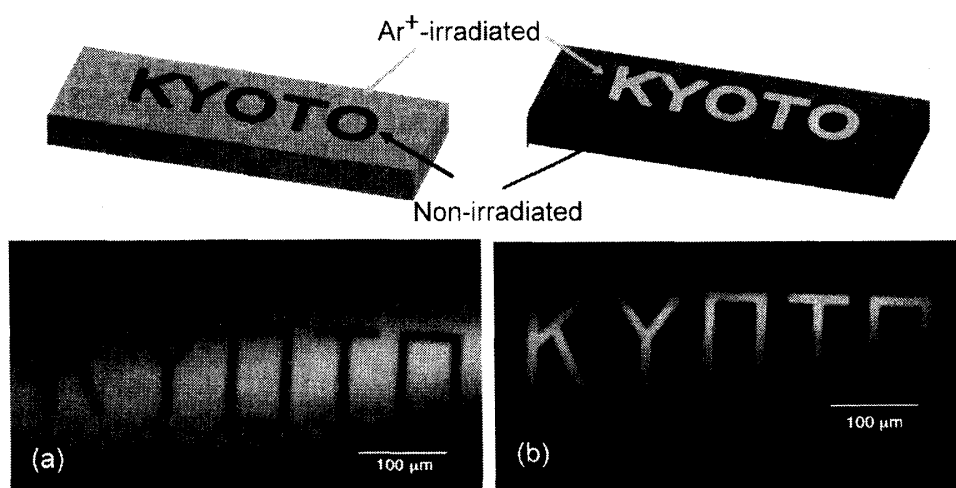


図9 パターン化した青色発光の一例。フォトリソグラフィーと Ar イオンミリングを用いて、絶縁体 STO 基板上に”KYOTO”の文字をポジとネガ型に描いた。(a),(b)は作製したパターンからのカソードルミネセンスによる発光である。(a)では”KYOTO”以外の背景の領域に、(b)では”KYOTO”の領域のみに Ar イオンビームが照射されており、Ar イオンビームが照射された領域だけから発光しているのがわかる。(白黒でわかりにくいですが白く見える部分が青く光っている領域である。)

ここで提案した発光モデルは、多くの酸化物発光材料に見られるものとは大きく異なっている。これまでに知られている酸化物の発光現象は大きなバンドギャップを有する絶縁体に Ce^{3+} , Eu^{2+} 等の発光中心となるイオンを入れたものであり、励起された電子のイオン内遷移により発光するものである。STO の青色発光の場合は、伝導電子が発光プロセスに重要な役割を果たす一方で、伝導性をも担っているというのが大きな特徴となっている。その上、酸素欠損や化学置換といったドーピングの種類に依存せず、同一の発光スペクトルが観測されることも STO からの青色発光が、従来の酸化物発光材料とは異なった、特異な発光機構によるものであることを示していると思われる。

5. 局所還元による発光領域の制御

最後に、この青色発光の応用の可能性を紹介する。これまでの結果から、元々絶縁体である STO にイオン照射を施すと室温青色発光を示すようになることがわかった。そこで微細加工技術を利用すると青色発光領域を任意のサイズ・形状に加工することが可能となる。フォトリソグラフィーと Ar イオンミリング (Ar イオン照射) を組み合わせることで、イオン照射領域の形状・サイズを制御でき、

イオン照射された領域だけを局所的に還元することが可能になる。その一例を図 9 に示す。ここでは STO 基板上にイオンビーム照射により”KYOTO”の文字をポジとネガ型に描いた。図 9(a),(b)は作製したパターンのカソードルミネセンス像である。図 9(a)では KYOTO の領域は発光しておらず、Ar イオンビームが照射された背景の領域からの青色発光が観測され、図 9(b)では KYOTO の領域からのみ発光している。このように Ar イオンビームを照射した領域からのみ青色発光が観測でき、青色発光領域の形状・サイズが制御可能であることがわかる。

6. 結び

本稿では電子ドープした STO の青色発光現象を紹介した。この新しい発光現象をさらに発展させるためには、やはり電流注入による発光の実現が不可欠であろう。今後は p - n 接合や量子井戸構造の作製から電流注入による発光の実現の可能性を探っていくこととなろう。また発光メカニズムの検証も未解決の課題の一つある。このためには発光寿命等の測定が必須であり、光物性の専門家と協力して発光機構が同定できればと考えている。

古くから物性研究の対象として扱われ、数多くの研究成果が報告されてきた STO においても、このような未知の特性が見出されたことは大きな驚きであり、STO という物質の奥深さを感じさせられる。今回新たに発見した青色発光現象は酸化物エレクトロニクスをはじめとする応用面にも STO の新しい可能性を広げるものと期待している。

7. 謝辞

本研究は京都大学化学研究所、寺嶋孝仁(現京都大学低温センター)教授、神田良子氏、増野敦信氏、金光義彦教授、高野幹夫教授、奈良先端科学技術大学院大学、石墨淳氏、高輝度光科学研究センター、坂田修身氏、木村滋氏をはじめとする多くの方々との共同研究によるものです。また発光スペクトルの測定の一部は浜松ホトニクス(株)の協力によってなされたものです。ここに改めて感謝致します。

参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 139 (1998).
- [2] 鯉沼秀臣、酸化物エレクトロニクス (培風館).
- [3] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994).

- [4] G. Koster, B. L. Korpman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and D. H. A. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920 (1998).
- [5] M. Cardona, *Phys. Rev.* **140**, A651 (1965).
- [6] M. Capizzi and A. Frova, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1298 (1970).
- [7] T. Hasewaga, M. Shirai, and K. Tanaka, *J. Lumin.* **87-89**, 1217 (2000).
- [8] K. A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [9] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, and T. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
- [10] H. Suzuki, H. Bando, Y. Ootuka, I. H. Inoue, T. Yamamoto, K. Takahashi, and Y. Nishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1529 (1996).
- [11] G. Binnig, A. Baratoff, H. E. Hoenig, and J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1352 (1980).
- [12] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* **163**, 380 (1967).
- [13] E. Ambler, J. H. Colwell, W. R. Hosler, and J. F. Schooley, *Phys. Rev.* **148**, 280 (1966).
- [14] D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, and M. Takano, *Nature Materials* **4**, 816 (2005).
- [15] D. Kan, O. Sakata, S. Kimura, M. Takano, and Y. Shimakawa, submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- [16] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (John Wiley & Sons, New York, 2000).
- [17] S. K. Ghose, I. K. Robinson, and R. S. Averback, *Phys. Rev. B* **68**, 165342 (2003).
- [18] 例えば T. Niwa, M. Sugiyama, T. Nakahata, O. Sakata, and H. Hashizume, *Surf. Sci.* **282**, 342 (1993).
- [19] R. Leoneil and J. L. Brebner, *Phys. Rev. B* **33**, 8649 (1986).
- [20] T. Feng, *Phys. Rev. B* **25**, 627 (1982).
- [21] T. Hasewaga, M. Shirai, and K. Tanaka, *J. Lumin.* **87-89**, 1217(2000).
- [22] D. Kan, R. Kanda, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, M. Takano, T. Terashima, and A. Ishizumi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 191916 (2006).
- [23] K. Nasu, *Phys. Rev. B* **67**, 174111 (2003).
- [24] L. Grabner, *Phys. Rev.* **177**, 1315 (1969).
- [25] K. A. Müller, W. Berlinger, and F. Walder, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 814 (1968).